

Title: Improved catalyst for preparing 1,4-butanediol by hydrogenation of maleic acid			
Application Number:	99119278	Application Date:	1999.08.30
Publication Number:	1286139	Publication Date:	2001.03.07
Approval Pub. Date:		Granted Pub. Date:	2003.07.16
International Classification:	B01J23/50		
Applicant(s) Name:	Mobile Oil Corp.		
Address:			
Inventor(s) Name:	John R. Budge, Thomas G. Artego		
Attorney & Agent:	wang dazuo		
Abstract			
<p>An improved catalyst for catalytically hydrogenating maleic acid, maleic anhydride, or other precursors to obtain 1,4-butanediol and tetrahydrofuran is disclosed. it contains carbon-carried Pd, Mg. Re and at least one metal chosen from Fe, Al, Co and their mixture.</p>			

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/68

B01J 37/02 B01J 37/00

C07C 31/20 C07C 29/149

C07D307/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99119278.8

[43] 公开日 2001 年 3 月 7 日

[11] 公开号 CN 1286139A

[22] 申请日 1999.8.30 [21] 申请号 99119278.8

[71] 申请人 美孚石油公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 约翰·R·巴奇 托马斯·G·阿提歌
罗伯特·A·杜伯特

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 王达佐 王维玉

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

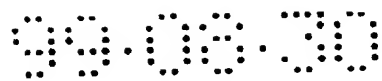
[54] 发明名称 用于马来酸加氢制 1,4-丁二醇的改进的
催化剂

[57] 摘要

发现了一种用于马来酸、马来酸酐或其它可加氢前
体催化加氢成 1,4-丁二醇和四氢呋喃的改进的催化
剂。该加氢催化剂含有负载在炭载体上的钨、银、铈和
至少一种选自铁、铝、钴和它们中的混合物的金属。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种催化剂, 该催化剂基本上由负载在炭载体上的钯、银、铑和至少一种选自铝、钴和它们的混合物的金属所组成。

5

2. 权利要求 1 的催化剂, 其中该催化剂含有 0.1~20 重量%的钯; 0.1~20 重量%的银; 0.1~20 重量%的铑; 和 0.1~5 重量%的至少一种选自铝、钴和它们的混合物的金属。

10

3. 权利要求 2 的催化剂, 其中该催化剂含有 2~4 重量%的钯; 2~4 重量%的银; 5~9 重量%的铑; 和 0.2~0.6 重量%的至少一种选自铝、钴和它们的混合物的金属。

15

4. 一种制备 1,4-丁二醇的方法, 该方法包括将一种可加氢前体与一种含氢气的气体 and 一种含有负载在炭载体上的钯、银、铑和至少一种选自铝、钴和它们的混合物的金属的加氢催化剂接触进行催化加氢。

20

5. 权利要求 4 的方法, 其中的可加氢前体选自由马来酸, 马来酸酐, 富马酸, 琥珀酸, 琥珀酸酐, 马来酸酯, 琥珀酸酯, γ -丁内酯, 以及它们中的混合物所组成的组中。

25

6. 权利要求 4 的方法, 其中的可加氢前体为马来酸, 琥珀酸, 或者 γ -丁内酯中的至少一种。

30

7. 权利要求 4 的方法, 其中的催化剂含有 0.1~20 重量%的钯; 0.1~20 重量%的银; 0.1~20 重量%的铑; 和 0.1~5 重量%的至少一种选自铝、钴和它们的混合物的金属。

8. 权利要求 7 的方法, 其中的催化剂含有 2~4 重量%的钯; 2~

4 重量%的银；5~9 重量%的铈；和 0.2~0.6 重量%的至少一种选自铝、钴和它们的混合物的金属。

5 9. 权利要求 4 的方法，其中氢气与可加氢前体的比例为 5:1 至 1000:1 之间。

10. 权利要求 4 的方法，其中含氢气的气体的压力为 20~400 大气压。

10 11. 权利要求 4 的方法，其中接触时间为 0.1 分钟至 20 小时。

12. 一种制备用于 1,4-丁二醇的生产过程的催化剂的方法，该方法包括：

- 15 (i). 通过将一种炭载体与一种氧化剂接触对该炭载体进行氧化；
(ii). 在包括将炭载体与钨源、银源、铈源和至少一种选自铝、钴和它们中的混合物的金属源接触的一个或多个浸渍步骤中浸渍；
(iii). 在每一浸渍步骤后干燥该浸渍的炭载体以除去溶剂；和
(iv). 在还原条件下将浸渍的炭载体从室温加热到 100~350℃。

20 13. 权利要求 12 的方法，其中炭载体与氧化剂的接触时间和炭载体用钨源、银源、铈源和至少一种选自铝、钴和它们中的混合物的金属源进行浸渍的时间基本相同。

25 14. 权利要求 12 的方法，其中的氧化剂选自由硝酸，过氧化氢，次氯酸钠，过硫酸铵，高氯酸和氧气所组成的组中。

15. 权利要求 12 的方法，其中在步骤(iv)之后将该催化剂与可加氢前体和氢气接触并从室温加热到 40~250℃。

30 16. 权利要求 12 的方法，其中的可加氢前体选自由马来酸，马来

酸酐，富马酸，琥珀酸，琥珀酸酐，琥珀酸二甲酯， γ -丁内酯，以及它们中的混合物所组成的组中。

5 17. 一种用于制备四氢呋喃和 1,4-丁二醇的方法，该方法包括将一种可加氢前体与一种含有负载在炭载体上的钯、银、铑和至少一种选自铝、钴和它们的混合物的金属的加氢催化剂接触进行催化加氢，其中的催化剂由下列步骤制备：

- (i). 通过将一种炭载体与一种氧化剂接触对该炭载体进行氧化；
- (ii). 在包括将炭载体与钯源、银源、铑源和至少一种选自铝、钴和它们中的混合物的金属源接触的一个或多个浸渍步骤中浸渍；
- 10 (iii). 在每一浸渍步骤后干燥该浸渍的炭载体以除去溶剂；和
- (iv). 在还原条件下将浸渍的炭载体从室温加热到 100~350℃。

15 18. 权利要求 17 的方法，其中的可加氢前体选自由马来酸，马来酸酐，富马酸，琥珀酸，琥珀酸酐，马来酸酯，琥珀酸酯， γ -丁内酯，以及它们中的混合物所组成的组中。

19. 权利要求 17 的方法，其中的可加氢前体为马来酸，琥珀酸，或者 γ -丁内酯中的至少一种。

20 20. 权利要求 17 的方法，其中的催化剂含有 0.1~20 重量%的钯；0.1~20 重量%的银；0.1~20 重量%的铑；和 0.1~5 重量%的至少一种选自铝、钴和它们的混合物的金属。

25 21. 权利要求 17 的方法，其中的催化剂含有 2~4 重量%的钯；2~4 重量%的银；5~9 重量%的铑；和 0.2~0.6 重量%的至少一种选自铝、钴和它们的混合物的金属。

30 22. 权利要求 17 的方法，其中氢气与可加氢前体的比例为 5:1 至 1000:1 之间。

23. 权利要求 17 的方法，其中含氢气的气体的压力为 20~400 大气压。

5 24. 权利要求 17 的方法，其中接触时间为 0.1 分钟至 20 小时。

25. 权利要求 17 的方法，其中的氧化剂选自由硝酸，过氧化氢，次氯酸钠，过硫酸铵，高氯酸和氧气所组成的组中。

用于马来酸加氢制 1,4-丁二醇的改进的催化剂

5 本发明涉及一种用于马来酸、马来酸酐或其它可加氢的前体加氢
制备 1,4-丁二醇和四氢呋喃的改进的催化剂。该催化剂含有负载在炭
载体上的钯、银、铑和至少一种选自铁、铝、钴和它们中的混合物的
金属。该催化剂在马来酸、马来酸酐或其它可加氢的前体加氢制备 1,4-
10 丁二醇和四氢呋喃的方法中的使用具有反应产物的总活性较高和 1,4-
丁二醇的产率较高同时 γ -丁内酯副产物最少的特点。

众所周知，四氢呋喃、 γ -丁内酯和 1,4-丁二醇是通过马来酸酐和
相关化合物的催化加氢而获得。四氢呋喃是天然和合成树脂的有用的
溶剂，并且是制备许多化学品和塑料的有价值的中间体。 γ -丁内酯是
15 用于合成丁酸化合物、聚乙烯吡咯烷酮和蛋氨酸的一种中间体。 γ -丁
内酯是丙烯酸酯和苯乙烯聚合物的一种有用的溶剂，也是油漆洗净剂
和纺织品助剂的一种有用的成份。1,4-丁二醇可用作一种溶剂，一种润
湿剂，增塑剂和药品的一种中间体，聚氨酯弹性体的一种交联剂，四
氢呋喃制备中的一种前体，并可用于制备对苯二酸酯塑料。

20 本发明特别感兴趣的是可用于马来酸酐、马来酸和相关化合物加
氢制备四氢呋喃、 γ -丁内酯和 1,4-丁二醇的，含有在炭载体上的钯、
银、铑和至少一种选自铁、铝、钴和它们中的混合物的金属的加氢催
化剂。

25 英国专利第 1,534,232 号报道了使用由在炭载体上的钯和铑所组
成的一种加氢催化剂的羧酸、内酯或酸酐的加氢。美国专利第 4,550,185
和第 4,609,636 号报道了马来酸、马来酸酐或其它可加氢的前体在一种
由在炭载体上的钯和铑所组成的加氢催化剂存在下加氢制备四氢呋喃
30 和 1,4-丁二醇的方法，其中钯和铑是以微晶的形式存在，钯微晶的平

10

15

20

25

30

(i). 通过将一种炭载体与一种氧化剂接触对该炭载体进行氧化;

- (ii). 在包括将炭载体与钯源、银源、铑源和至少一种选自铁、铝、钴和它们中的混合物的金属源接触的一个或多个浸渍步骤中浸渍；
- (iii). 在每一浸渍步骤后干燥该浸渍的炭载体以除去溶剂；和
- (iv). 在还原条件下将浸渍的炭载体从室温加热到约 100~350 °C。

含有在炭载体上的钯、铑、银和至少一种选自铁、铝、钴和它们中的混合物的金属的催化剂被用于可加氢前体的加氢以在生成最少量的 γ -丁内酯的情况下提供高产率的 1,4-丁二醇和较少的四氢呋喃。

在本发明的方法中，至少一种可加氢前体在该催化剂存在下与一种含氢气体反应。此处所用的“可加氢前体”是当其加氢时可产生 1,4-丁二醇的任何的羧酸或其酐，羧酸酯，内酯，或者它们中的混合物。有代表性的可加氢前体包括马来酸，马来酸酐，富马酸，琥珀酸酐，琥珀酸，琥珀酸酯如琥珀酸二甲酯，马来酸酯如马来酸二甲酯， γ -丁内酯，或者它们中的混合物。优选的可加氢前体是马来酸，马来酸酐，琥珀酸，琥珀酸酐，或者它们中的混合物。

最优选的可加氢前体是马来酸，其典型的制备方法是将正丁烷或苯在一种催化剂存在下在一种含氧气体中反应，在气相中将正丁烷或苯氧化成马来酸酐，然后通过用水淬灭收集马来酸酐而制成马来酸水溶液。正丁烷或苯的氧化典型的是在大约 300~600 °C 的温度和大约 0.5~20 大气压（50~2000kPa）的压力下进行。

典型的含氢（ H_2 ）气体是不含稀释气的商用纯氢气。但该含氢气体除氢气（ H_2 ）以外也可含有氮气（ N_2 ），任何气态烃类（如甲烷），以及气态碳氧化物（如一氧化碳，二氧化碳）。

用于本发明的催化剂含有在炭载体上的钯、银、铑和至少一种选自铁、铝、钴和它们中的混合物的金属。用于本发明的炭具有至少

200m²/g, 优选 500~1500m²/g 的 BET 表面积。

5 该催化剂组合物含有大约 0.1~20 重量%, 优选大约 2~8 重量%, 更优选大约 2~4 重量%的钯; 大约 0.1~20 重量%, 优选大约 1~8 重量%, 更优选大约 2~4 重量%的银; 大约 0.1~20 重量%, 优选大约 1~10 重量%, 更优选大约 5~9 重量%的铑; 大约 0.01~10 重量%, 优选大约 0.1~5 重量%, 更优选大约 0.2~0.6 重量%的至少一种选自铁、铝、钴和它们中的混合物的金属。钯/银的比例在 10/1 到 1/10 之间。该催化剂组合物也可通过与选自第IA、IIA、VIII族的一种或多种金属结合而被进一步改性。

10

本发明的催化剂可以通过将炭载体氧化(但该处理步骤不是必需的), 然后将该炭载体用含有至少一种钯、银、铑或铁、铝、钴的化合物的一种或多种溶液进行一步浸渍或多步浸渍而制备。

15

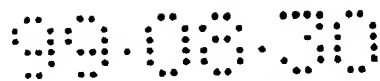
优选的是在沉积金属之前首先通过将炭载体与一种氧化剂接触而将该炭载体氧化。用这种方式制备的催化剂与用非氧化的炭载体制得的催化剂相比, 在活性和选择性方面具有惊人的改进。许多氧化剂如硝酸, 过氧化氢, 次氯酸钠, 过硫酸铵, 高氯酸和氧气等对此过程都有效。其中优选的是液相氧化剂。已被发现硝酸在高温下对此过程特别有效。气相氧化剂包括任何含氧气的气体如空气。气相氧化剂在大约 200℃或更高的温度和大气压力或更高的压力下与炭载体接触。在将炭载体用氧化剂预处理过程中, 可以非强制性地将一种或多种金属如铁、镍、钯、铑、银、金、铜、铈、锡、钴、锰、镓、和铂与氧化剂混合并随后沉积在炭载体上。

20

25

如前面所陈述, 本发明的催化剂可以通过将炭载体用含有至少一种钯、银、铑、铁、铝或钴的化合物的一种或多种溶液进行一步浸渍或多步浸渍而制备。在此处, 炭载体的浸渍是指使得炭载体被充满、浸透、渗透、饱和或覆盖。浸渍溶液可以非必须地含有络合剂以有利

30



于一种或多种金属化合物的溶解。浸渍溶液也可以非必须地与氧化剂在其与炭载体接触之前或期间结合。在每一浸渍步骤之后干燥催化剂以除去任何溶剂媒介物。干燥温度为大约 80℃至大约 150℃。

5 钯化合物、银化合物、铑化合物、铁化合物、铝化合物、钴化合物或者它们中的混合物的溶液可以通过将载体材料浸入或悬浮在这些溶液中或者将溶液喷在炭载体上而施用。含钯化合物的溶液典型的是含有催化剂产品所需要的钯量的一种钯化合物量的水溶液。钯化合物可以是硝酸钯或者一种钯化合物如氯化物，碳酸盐，羧酸盐，乙酸盐，
10 乙酰丙酮酸盐或胺化物。含银化合物的溶液典型的是含有催化剂产品所需要的银量的一种银化合物量的水溶液。钯化合物和银化合物应该是热分解并可还原成金属的化合物。含铑化合物的溶液典型的是含有催化剂产品所需要的铑量的一种铑化合物量的水溶液。铑化合物典型的是高铑酸，高铑酸铵或者碱金属高铑酸盐。含铁化合物的溶液典型的是含有催化剂产品所需要的铁量的一种铁化合物量的水溶液。铁化合物典型的是硝酸铁，但其它可用的含铁化合物包括，但不限于，醋酸亚铁，醋酸铁，氯化亚铁，延胡索酸亚铁，以及延胡索酸铁。含铝化合物的溶液典型的是含有催化剂产品所需要的铝量的一种铝化合物量的水溶液。铝化合物典型的是硝酸铝，但其它可用的含铝化合物包括，但不限于，醋酸铝和氯化铝。含钴化合物的溶液典型的是含有催化剂产品所需要的钴量的一种钴化合物量的水溶液。钴化合物典型的是硝酸钴，但其它可用的含钴化合物包括，但不限于，醋酸钴，氯化钴，马来酸钴以及延胡索酸钴。

25 浸渍溶液可以非强制地含有金属络合试剂以使一种或多种金属化合物增溶。向浸渍溶液中加入乙腈可使 Pd、Ag 和 Re 化合物一步加入。硝酸和其它氧化剂也可以加入到浸渍溶液中。

30 在用钯、银、铑和至少一种选自铁、铝、钴和它们中的混合物的金属浸渍然后干燥该浸渍的炭载体后，通过在从环境温度（即典型的

室温) 到大约 120 与 350℃ 之间, 优选大约 150 与 300℃ 之间的温度的还原条件下加热该浸渍的炭载体而将催化剂活化。氢气, 或者氢气与氮气的混合物, 与催化剂接触, 可以方便地用于催化剂的还原。该浸渍的炭载体的还原只在该炭载体已用钯、银、铑和至少一种选自铁、铝、钴和它们中的混合物的金属浸渍后才进行。在多步浸渍和多步干燥的情况下, 催化剂的还原在最后的干燥步骤之后进行。

本发明的催化剂中的钯以具有小于 100 埃 (10 纳米) 的平均晶粒大小的晶态的形式存在。更特别的是, 当此处所用的负载于炭载体上的钯/银/铑的新还原的样品用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描透射电子显微镜 (STEM) 进行分析时, 催化剂中的含钯颗粒 (即钯颗粒, 钯和银的颗粒, 或者钯和铑的颗粒) 分散得非常好, 并且具有小于 50 埃 (5 纳米) 的平均晶粒大小。此处所用的“颗粒大小分布”和“平均颗粒大小”由作为此处的参考的由 J. R. Anderson 编著的“金属催化剂的结构” (学术出版社, 1975) 一书中的第 358~359 页所定义。

最后, 本发明的所述催化剂的制备并没有使用在干燥过程中必须除去的大量过量的水也没有用如美国专利第 4,985,572 号所指出的高温 (即大约 600℃) 处理的步骤。

在所述催化剂的制备完成以后, 催化剂中存在有铁、铝、或钴。但是在马来酸的加氢过程中根据加氢反应器情况的不同, 一些铁、铝、或钴可能从催化剂中被萃取出来。在负载在炭载体上的 PdAgReFe 催化剂的情况下, 有时可广泛地观察到从催化剂中的铁的萃出, 以致于经过几个星期的物流运行以后在催化剂中检测不到铁。

进行本发明的方法的方法包括在该加氢催化剂存在下将一种可加氢前体与含氢气的气体反应, 并通过蒸馏回收和纯化反应产物。

本发明的液相加氢可以使用常规装置和技术在搅拌釜式反应器或



固定床反应器中进行。可以采用单级或多级反应器。催化剂的需要量可在很宽的范围内变化，并取决于许多因素如反应器的大小及其设计，接触时间等。

5 含氢气的气体为连续进料，一般氢气的量相对于其它反应物为明显的化学过量。未反应的氢气可以作为再循环物流返回反应器。前体溶液如马来酸溶液以从稀溶液到接近最大溶解度水平的溶液，典型的为大约 30~50 重量%的浓度范围连续进料。

10 该加氢步骤优选的是在温度为大约 50~350℃，氢气压力为大约 20~400 大气压，氢气与可加氢前体的比例 (H_2/P) 为 5:1 至 1000:1 之间，接触时间为 0.1 分钟至 20 小时的条件下进行。为了达到最大的 1,4-丁二醇产率，反应温度应为 50~250℃，更优选为 80~200℃。

15 反应产物 1,4-丁二醇、四氢呋喃、 γ -丁内酯或者它们的混合物有利的是通过分馏进行分离。所形成的少量的副产物或未反应的原料如琥珀酸酐或琥珀酸可任选地返回到加氢步骤中。 γ -丁内酯也可返回到加氢反应器中。

20 采用本发明的方法，特别是使用所述的加氢催化剂，可将马来酸通过一个简单的反应事实上定量地转化。1,4-丁二醇和四氢呋喃所达到的产量为大约 80 摩尔%或更高，典型的是大约 90 摩尔%或更高，而且其中主要为 1,4-丁二醇。反应的副产物可能包括正丁醇，正丁酸，正丙醇，丙酸，甲烷，丙烷，正丁烷，一氧化碳和二氧化碳。但是所形成的不能利用的副产物很少。

25

为了描述本发明，特提供下面的实施例。

对比例 A：负载在炭上的 PdAgRe 的制备

30 将 45 克浓硝酸（70 重量%）用去离子水稀释至 50 毫升。该溶液



用于浸渍 74.6 克 CECA 的 1.5mm ACL40 炭挤出物。在浸渍过程中偶尔将烧瓶冷却。将混合物放置 80 分钟，然后在 130℃干燥 3 小时。以 35 分钟的放置时间和 16 小时的干燥时间再重复一次此步骤。

5 将 35.1 克硝酸钯溶液 (8.5 重量%Pd)、11.95 克高铼酸溶液 (53.3 重量%Re) 和 7.9 克浓硝酸 (70 重量%) 混合并用去离子水稀释至 50 毫升。然后将上述 ACL40 逐步用该 Pd+Re 溶液浸渍。在浸渍过程中偶尔将烧瓶冷却。将该混合物放置 2 小时，然后在 130℃干燥 2 小时。

10 将 4.7 克硝酸银和 7.9 克浓硝酸混合并用去离子水稀释至 50 毫升。然后将上述 PdRe/ACL40 在偶尔冷却烧瓶的条件下用该硝酸银溶液逐步浸渍。将该混合物放置 3.5 小时，然后在 130℃干燥 64 小时。所得催化剂为 3.3 重量%Pd/3.3 重量%Ag/7.1 重量%Re。

15 实施例 1: 负载在炭上的 PdAgReFe 的制备

 将 45 克浓硝酸 (70 重量%) 和 1 克硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 混合并用去离子水稀释至 50 毫升。该溶液用于浸渍 74.6 克 CECA 的 1.5mm ACL40 炭挤出物。在浸渍过程中偶尔将烧瓶冷却。将混合物放置 65 分钟，然后在 130℃干燥 2 小时。以 65 分钟的放置时间和 2.4 小时的干燥时间再重复一次此步骤。

20

 将 35.1 克硝酸钯溶液 (8.5 重量%Pd)、11.95 克高铼酸溶液 (53.3 重量%Re) 和 7.9 克浓硝酸 (70 重量%) 混合并用去离子水稀释至 50 毫升。然后将上述 ACL40 逐步用该 Pd/Re 溶液浸渍。在浸渍过程中偶尔将烧瓶冷却。将该混合物放置 2.5 小时，然后在 130℃干燥 2.25 小时。

25

 将 4.7 克硝酸银和 7.9 克浓硝酸混合并用去离子水稀释至 50 毫升。然后将上述 PdRe/ACL40 在偶尔冷却烧瓶的条件下用该硝酸银溶液逐步浸渍。将该混合物放置 80 分钟，然后在 130℃干燥 69 小时。所得催化剂为 3.3 重量%Pd/3.3 重量%Ag/7.1 重量%Re/0.3 重量%Fe。

30

实施例 2：含水马来酸的加氢和催化剂的测试

分别对对比例 A 和实施例 1 的催化剂在串联的 Hastelloy (哈斯特洛伊) 镍基耐蚀耐热合金 C276 双反应器中用加热的 Hastelloy C276 管进行测试。反应器具有 0.516 英寸的内径，每个反应器装有一个 1/8 英寸的轴向 Hastelloy C276 温度计插孔。

每一催化剂在其装入反应器之前与 50/70 目的石英砂混合 (每克催化剂 0.625 克石英)。将 20 毫升催化剂 (12.15 克) 放入第一个反应器，将 40 毫升催化剂 (24.3 克) 放入第二个反应器。在测试之前先将催化剂在大气压力下在流动氢气 (400sccm) 中按照下列温度梯度进行还原：

从室温至 30°C 经历 5 小时
从 30°C 至 100°C 经历 2 小时
从 100°C 至 230°C 经历 11 小时
在 230°C 保持 5 小时

反应器在氢循环的条件下操作。将少部分的氢气排出以防止不可凝气体的积累。液体原料中马来酸的浓度为 35.5 重量%。催化剂测试的方法条件如下：

- 压力：2500 psig
- H₂/马来酸原料的比例：88
- H₂ 补给/循环比：0.083
- 第一反应器：
 - 平均设定温度：100°C
 - LHSV：1.6 小时⁻¹
- 第二反应器：
 - 平均设定温度：153~162°C
 - LHSV：0.8 小时⁻¹

表 1 列出了 PdAgRe/C 和 PdAgReFe/C 催化剂的测试结果。产物选择性是以每摩尔 C₄ 为基准计算得到。

表 1—催化剂运行数据

催化剂	物料时间 Hrs	温度 (°C)	%BDO 选择性	%THF 选择性	%GBL 选择性	%BuOH 选择性	%SAC 选择性
PdAgReFe/C (实施例 1)	185	153	89.5	5.6	0.6	4.0	0.05
PdAgRe/C (对比例)	185	162	86.3	8.8	0.9	3.8	0.08

5

表 1 结果表明 PdAgReFe/C 催化剂的 BDO 产率明显较高。表 1 还表明含铁催化剂（实施例 1）比不含铁的催化剂（对比例）更活泼。这通过在更低反应温度下的更好的总转化率可以得到证明。

10 实施例 3：负载在炭上的 PdAgReM 的制备，其中 M 为 Fe、Al、或 Co
a). PdRe/Norit RX1.5 Extra 前体的制备

将 584 克 Norit RX1.5 Extra 炭挤出物（从位于佐治亚州亚特兰大的 Norit 美洲有限公司获得）用 719 克浓硝酸（70 重量%）浸渍。将该材料放置 90 分钟，然后在烘箱中于 130°C 干燥过夜。

15

将 218.1 克硝酸钯溶液（8.5 重量%Pd 溶于 10 重量% HNO₃ 中）、114 克高铼酸溶液（56.36 重量%Re）、234.6 克浓硝酸和 151 克去离子水混合在一起。将炭载体用 96% 的该 Pd/Re 溶液浸渍，并将该混合物放置 2 小时。在 130°C 干燥过夜后，得到 671.7 克材料，其 Pd 含量为 2.6 重量%，Re 含量为 9.2 重量%。水含量（150°C 下的失重%）为 3.4 重量%。将该材料分成 8~84 克的部分。

20

b). PdAgReM/Norit RX1.5 Extra 的制备

如下面所描述制得三种催化剂，M=Fe、Al 或 Co。下表总结了使用不同催化剂制备条件的该三种材料：

25

表 2

PdRe/C 划分#:重量(克)	AgNO ₃ 重量 (克)	HNO ₃ 重量 (70wt%)	H ₂ O 重量 (克)	M	金属硝酸盐 形式	金属硝酸 盐重量 (克)
63.4	2.5	6.9	38	Fe	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2
63.4	2.5	6.9	38	Al	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1.86
63.4	2.5	6.9	38	Co	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1.44

M=Fe 的催化剂的制备如下：将 2.5 克硝酸银、6.9 克浓硝酸、和 2 克 Fe(NO₃)₃·9H₂O 加入到 38 克去离子水中，将混合物搅拌使固体溶解。将 63.4 克（140 毫升）PdRe/Norit（划分号 1）用该 Ag/Fe 溶液浸渍，将该混合物放置大约 2.5 小时。然后将该混合物放在 130℃ 的烘箱中干燥 4.5 小时。其它催化剂（M=Al 或 Co）用相同的方式制备。

实施例 4：含水马来酸在负载在炭载体上的 PdAgReM 催化剂上的加氢，其中 M 为 Fe、Al、或 Co

催化剂的测试在串联的 Hastelloy（哈斯特洛伊蚀镍基耐蚀耐热合金）C276 双反应器中用加热的 Hastelloy C276 管进行。反应器具有 0.516 英寸的内径，每个反应器装有一个 1/8 英寸的轴向 Hastelloy C276 温度计插孔。

催化剂在其装入反应器之前与 50/70 目的石英砂混合（每克催化剂 0.625 克石英）。将 20 毫升催化剂（12.15 克）放入第一个反应器，将 40 毫升催化剂（24.3 克）放入第二个反应器。在测试之前先将催化剂在大气压力下在流动氢气（400sccm）中按照下列温度梯度进行还原：

从室温至 30℃ 经历 5 小时

从 30℃ 至 100℃ 经历 2 小时

从 100℃ 至 230℃ 经历 11 小时

在 230℃ 保持 5 小时

反应器在氢循环的条件下操作。将少部分的氢气排出以防止不可凝气体的积累。含水液体原料中马来酸的浓度为 35.5 重量%。催化剂测试的方法条件如下：

- 压力：2500 psig
- H_2 /(MAC+FAC)原料的比例：88
- H_2 补给/循环比：0.083
- 第一反应器：
 - 平均设定温度：110℃
 - LHSV：1.6 小时⁻¹
- 第二反应器：
 - 平均设定温度：153~162℃
 - LHSV：0.8 小时⁻¹

表 3 列出了 PdAgReM/Norit RX1.5 Extra 催化剂的测试结果。

表 3 催化剂运行数据

催化剂	TOS	Set T	Mass Bal	BDO sel	THF sel	GBL sel	BuOH sel	PrOH sel	SAC sel
PdAgReAl/C	14.3	165	0.97	88.15	6.51	0.22	4.30	0.42	0.03
	31.8	161	1.00	89.18	6.81	0.20	3.01	0.30	0.04
	44.4	152	0.99	91.01	4.97	1.43	1.80	0.17	0.28
PdAgReCo/C	19.1	165	0.97	86.92	8.07	0.22	4.12	0.55	0.02
	44.5	152	0.97	88.83	6.67	1.82	1.95	0.19	0.39
	68.7	152	0.99	87.78	7.34	2.12	1.96	0.19	0.46
PdAgReFe/C	19.0	165	0.98	88.70	7.82	0.23	2.79	0.32	0.01
	43.1	152	0.99	87.94	6.39	3.10	1.59	0.15	0.70
	64.3	155	1.00	88.62	7.78	1.15	1.93	0.19	0.21

TOS=物流时间（小时）

Set T=反应器设定温度（℃）

Mass Bal=质量平衡

BDO sel=%1,4-丁二醇选择性

THF sel=%四氢呋喃选择性

GBL sel=% γ -丁内酯选择性

BuOH sel=%丁醇选择性

PrOH sel=%丙醇选择性

SAC sel=%琥珀酸选择性

- 5 可以理解本发明的主题并不限于上面的实施例。这些实施例只是证明本发明的可操作性，至于催化剂的选择、金属来源、炭载体、浓度、接触时间、固体含量、原料、反应条件、以及产物等等都可以在不违背本发明所公开和描述的精神的前提下从整个说明书所公开的内容来确定，本发明的范围包括落入本发明权利要求范围内的所有改进和变化。